第30卷 第9期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 9
2016 年 9 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH September 2016

种球溶胀悬浮聚合法制备镉(II)离子印迹聚合物微球*

孙智纯 王 兵 单娟娟

(天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室 天津工业大学环境与化学工程学院 天津 300387)

摘 要 以聚苯乙烯为种球、镉(II)离子为模板、安息香肟为功能单体、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂, 采用种球溶胀悬浮聚合法在水相环境中制备了镉离子印迹聚合物微球(IIPs)。使用紫外光谱(UV)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)研究了模板离子与功能单体之间的最佳配比和相互作用, 用扫描电子显微镜观测了印迹聚合物的微观形貌。进行平衡和等温吸附实验研究了印迹聚合物微球的吸附性能。结果表明, 镉(II)离子与安息香肟之间有相互作用, 其最佳配比为1:2; 合成的IIPs外形规则, 分散性较好; 溶液的pH值为6时该IIPs达到最佳吸附效果, 且对镉离子有较好的结合能力, 具有较高的特异识别性, 可对水环境中的镉离子进行有效的吸附和分离。

关键词 有机高分子材料, 离子印迹聚合物微球, 种球溶胀悬浮聚合, 镉(II)离子, 选择性吸附

分类号 TB324 文章编号 1005-3093(2016)09-0669-06

Preparation of Cadmium(II) Ion Imprinted Polymer Microspheres by Seedball Swelling Suspension Polymerization

SUN Zhichun WANG Bing** SHAN Juanjuan

(State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes (Tianjin Polytechnic University), School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

*Supported by Nature Science Foundation of Tianjin No. 13JCQNJ C02600.

Manuscript received December 4, 2015; in revised form February 28, 2016.

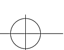
**To whom correspondence should be addressed, Tel:13622044964, E-mail: bingwang@tjpu.edu.cn

ABSTRACT Cadmium(II) ion imprinted polymer microspheres (IIPs) were synthesized by seedball swelling suspension polymerization in aqueous system, using polystyrene emulsion as seedball, cadmium (II) ion as template, α-benzoin oxime as functional monomer and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as cross-linker. The interaction between cadmium(II) and α-benzoin oxime of cadmium(II) IIPs were investigated by UV spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and then the optimal ratio of the two was acquired. In addition, the microstructure of the prepared IIPs was observed by scanning electron microscopy (SEM). Equilibrium adsorption and isothermal adsorption experiments were carried out to investigate the cadmium(II)-adsorption ability of the prepared IIPs. The results indicate that there existed interaction between the template and the monomer, and the best ratio of the two is 1:2. The IIPs showed good dispersibility with uniform size distribution, which exhibited high adsorption and good specific selectivity to cadmium(II) for the solutions with pH 6. The IIPs could be used to effectively extract cadmium(II) from aqueous solutions.

KEY WORDS organic polymer materials, ion imprinted polymer microspheres, seedball swelling suspension polymerization, cadmium(II), selectivity adsorption

分子印迹机理源于抗原抗体特异性结合[1], 用该技术可制备出分子印迹聚合物(MIP)。这种聚合物是一种以印迹分子为模板制备的对印迹分子具有特殊记忆功能和独特识别能力的新型仿生高分子材料[2]。MIP具有特异识别性、构象预定性、环境稳定性及操作简便等优点, 在手性化合物的分离、生物大分子的富集、固相萃取及敏感膜传感器等众多领域有广阔的应用前景[3-6] 。印迹聚合物的传统制备方

* 天津市自然科学基金13JCQNJ C02600资助项目。
2015年12月4日收到初稿; 2016年2月28日收到修改稿。
本文联系人: 王 兵, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.488



法是本体聚合, 用这种方法制得的块状聚合物, 经研磨、筛分处理后得到聚合物颗粒。此制备方法虽然简单, 但是有产物形状不规则、印迹效率低等不足; 用沉淀聚合法虽然能在一定条件下得到均匀球状的聚合物微球结构, 但是合成过程一般在有机相中完成, 而实际的分子识别系统往往在水相环境中进行, 这在一定程度上限制了它的应用范围; 而用种球溶胀悬浮聚合法制得的印迹聚合物微球分散性好、粒径分布均匀, 并且聚合环境是水相溶液, 所得产物便于在极性环境中进行分子识别。

重金属离子有很高的毒性, 既难于生物降解, 又容易通过食物链在生物体中积累[7-10]。因此, 随着全球工业化进程的推进, 重金属离子对环境的污染已对人类构成了极大的威胁。镉Cd(Ⅱ)是一种毒性重金属, 主要用于钢铁等金属的电镀、制造电池、颜料和荧光粉、油漆等, 容易造成污染。镉离子能通过消化道和呼吸道进入人体体, 损害人体的骨骼、心脏特别是肾脏[11]。因此, 对环境样品中微量、甚至痕量Cd(Ⅱ)的有效检测、分离和富集已成为目前关注的焦点。吸附法的成本低廉、处理效果好、没有二次污染, 是一种有极大应用前景的重金属处理方法[12]。但是, 目前以镉离子为模板进行印迹聚合物研究的报道不多[13, 14]。

肟是含有C=NOH的化合物, 作为金属离子螯合剂广泛应用在实验研究和工业生产中[15]。本文以聚苯乙烯为种球, 镉Cd(Ⅱ)离子为模板, 安息香肟为功能单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂, 采用种球溶胀悬浮聚合法在水相环境中合成Cd(Ⅱ)离子印迹聚合物微球, 并对其进行详细的表征。

1 实验方法

1.1 实验材料和仪器

硝酸镉, 纯度≥99.0%、邻苯二甲酸二丁酯(DBP); α-甲基丙烯酸(MAA), 使用前需减压蒸馏除去阻聚剂; 安息香肟, AR, ≥98.0%, 阿拉丁试剂; 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA); 偶氮二异丁腈(AIBN); 冰乙酸、乙醇、聚乙烯醇(PVA); 甲醇; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP); 苯乙烯; 十二烷基硫酸钠(SDS)。

UV-1200型紫外可见分光光度计; Tensor-37型傅里叶变换红外光谱仪; H-7650型透射电子显微镜; HY-8回旋式大容量振荡器; TG16-WS(1650D)高速离心机; KH5200DB型数控超声波清洗器; DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器; 真空干燥箱。

1.2 紫外光谱的测定

以甲醇为溶剂, 固定Cd(Ⅱ)离子浓度为0.5 mmol/L, 逐渐增加安息香肟的量, 配制Cd(Ⅱ)离子和安息香肟配比为1:0、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5的混合溶液。将以上溶液在室温下振荡4 h以使其充分作用, 取下静置一段时间后在200-300 nm的波长范围内以相应浓度的安息香肟溶液做参比, 检测Cd(Ⅱ)离子紫外光谱变化。

1.3 离子印迹聚合物微球的制备

1.3.1 聚苯乙烯种球的合成　称取1.0 g PVP, 0.2 g引发剂AIBN, 溶解在50 mL乙醇和50 mL苯乙烯的混合液中, 磁力搅拌30 min后转移到三口烧瓶中, 在70℃聚合24 h。将所得产物离心分离并真空干燥24 h, 得到白色粉末。将这些白色粉末重新分散到去离子水中, 配置成浓度为0.05 g/mL的乳液。

1.3.2 离子印迹微球的合成　将0.1542 g (0.5 mmol)硝酸镉, 0.511 mL(6 mmol)MAA、0.2273 g (1 mmol)安息香肟溶于5 mL甲醇中, 加入一定量的交联剂EGDMA、适量的引发剂AIBN和入0.98 g DBP, 在磁力搅拌条件下溶解后加入0.1% SDS和1.0% PVA混合液50 mL, 待磁力搅拌溶解后再加入0.125 g聚苯乙烯种球乳液, 在室温下以恒定速率磁力搅拌溶胀24 h, 然后通入氮气30 min后密封, 在氮气保护下置于集热式恒温加热磁力搅拌器中, 在65℃恒温恒速搅拌, 热引发聚合24 h。将产物离心分离, 得到白色分子印迹聚合物微球。将得到的聚合物微球放在索氏提取器中用甲醇/乙酸(V/V=9:1)的溶液抽提, 洗脱模板分子, 直至回流溶液中用紫外光谱检测不到Cd(Ⅱ)为止。然后再用甲醇重复洗涤数次, 以除去残留的乙酸, 最后放入真空干燥箱中干燥待用。制备空白分子印迹聚合物微球(NIPs), 除不加硝酸镉外其余步骤同上。

1.4 红外光谱的测定和微观结构观察

将洗脱前后的印迹聚合物微球IIPs和空白印迹聚合物微球NIPs用KBr压片法制样, 在Tensor-37型傅里叶变换红外光谱仪上测定各聚合物的红外谱图。

将干燥好的印迹聚合物微球用导电胶镀金制样, 用扫描电镜观察其微观结构。

1.5 测定印迹聚合物微球的吸附行为

1.5.1 溶液pH值对印迹聚合物微球吸附性能的影响　将5 mL浓度为0.03 mmol/L的Cd (II)离子溶液分别放入8个25 mL具塞比色管中, 用0.1 mol/L HCl和0.5 mol/L NaOH调节溶液的pH值使其分别为1.0-8.0。称取一组每份为30 mg的IIPs, 分别放入比色管中。在室温下振荡12 h, 静置后离心分离以取上清液, 用紫外分光光度计以标准曲线法定量确

定Cd(Ⅱ)离子的平衡浓度, 根据结合前后溶液中Cd(Ⅱ)离子浓度的变化, 由公式(1)计算聚合物对不同浓度Cd(Ⅱ)离子的吸附量Q, 再根据Q值绘制不同溶液酸度下的聚合物微球吸附曲线。

$$Q=(C_0-C_t)\times V/m \qquad (1)$$

其中Q为印迹聚合物对Cd(Ⅱ)离子的吸附量(μmol/g); C_0为镉离子-甲醇溶液的初始浓度(mmol/L); C_t为测试时镉离子-甲醇溶液的平衡浓度(mmol/L); V为所用的测试溶液的体积(mL); m为分子印迹聚合物的质量(g)。

1.5.2 印迹聚合物微球的吸附动力学实验 分别称取10份等量的IIPs和NIPs各20 mg, 每份各加入5 mL浓度均为2 mmol/L的Cd(Ⅱ)离子标准溶液, 在室温下分别振荡15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 240 min。将各时刻混合液转移到离心机中离心15 min, 取1 mL的上清液并稀释到5 mL, 用紫外分光光度计在最大吸收波长处测定溶液的吸光度。按照标准曲线法定量确定Cd(Ⅱ)离子的平衡浓度, 平行测定3次取平均值。根据结合前后溶液中Cd(Ⅱ)离子浓度的变化, 由公式(1)计算聚合物在不同时间内对Cd(Ⅱ)离子的结合量Q, 绘制结合量Q与吸附时间t为关系的吸附动力学曲线。吸附底物后的IIPs和NIPs, 按照除去印迹分子的方法洗去底物, 干燥后可重复使用。

1.5.3 印迹聚合物微球的等温吸附实验 分别称取每份30 mg的IIPs和NIPs于10个25 mL具塞比色管中, 分别加入(0.02, 0.03, 0.06, 0.10, 0.16, 0.23, 0.29, 0.32, 0.37, 0.39 mmol/L)Cd(Ⅱ)离子标准溶液各5 mL, 恒温振荡12 h后转移到离心试管中, 离心(速度4500 r/min)15 min后静置, 取上清液同样使用紫外分光光度计以标准曲线法定量确定Cd(Ⅱ)离子的平衡浓度, 根据结合前后溶液中Cd(Ⅱ)离子浓度的变化, 由公式(1)计算聚合物对不同浓度Cd(Ⅱ)离子的吸附量Q, 再根据Q值绘制不同Cd(Ⅱ)离子浓度与聚合物的结合等温线。吸附底物后的IIPs和NIPs, 按照除去印迹分子的方法洗去底物, 干燥后可重复使用。

1.5.4 印迹聚合物微球选择性吸附性能的测定 称取每份30 mg印迹聚合物置于25 mL具塞锥形瓶中, 分别加入5 mL 0.03 mmol/L的镉(Ⅱ)离子、铜(Ⅱ)离子溶液, 放入恒温振荡器上于室温下振荡5 h, 按照上述方法测定印迹聚合物对底物的结合量, 分别求出静态分配系数K及分离因子α, 考察不同底物的吸附选择性。其计算公式为

$$\alpha=K_i/K_j \qquad K=C_p/C_s \qquad (2)$$

式中C_p为聚合物结合底物的浓度, μmol/g; C_s为选择性吸附后底物的平衡浓度, mmol/L; j为底物分子, 且规定i与j相同时, α值为1; i为模板分子

2 结果和讨论

2.1 模板分子与功能单体作用的紫外光谱分析

固定Cd(Ⅱ)离子浓度不变, 渐增安息香肟的浓度, 得到一系列紫外吸收光谱图, 如图1所示。可以看出, 加入功能单体的比例越大, 吸光度越低, 说明模板分子与功能单体间存在作用力, 且这种作用力越强剩余的Cd(Ⅱ)离子含量就越少。在图1中比较最大吸收波长处的吸光度, 当模板分子与功能单体的摩尔比大于1:2时, 继续增加功能单体的量吸收峰的强度变化不明显, 说明在一定范围内增大功能单体的比例可促进模板分子与功能单体间自组装过程的进行, 但其比例不是越大越好。其原因是, 一方面, 功能单体浓度过大容易产生非组装的功能单体的残基, 造成印迹聚合物中出现增多的非选择性结合位点, 而选择性识别位点反而降低的现象; 另一方面, 功能单体过量的话易发生自身缔合, 导致无法准确固定并形成印迹位点, 增大印迹聚合物内部吸附传质阻力。因此, 为了得到足够识别效率和稳定的印记聚合物, 本实验中模板分子与功能单体的摩尔比为1:2。

2.2 合成聚合物的红外光谱

根据红外光谱图中各吸收峰的位置、强度、形状, 可以确定被检测化合物的官能团和化学键。因此, 根据各聚合物的红外光谱图可进一步研究模板与功能单体之间发生作用的官能团以及聚合物结构。图2给出了空白印迹聚合物(a)、洗脱后印迹聚合物(b)、洗脱前印迹聚合物(c)的红外光谱图。由图2可见, 在1455 cm^{-1}和1385 cm^{-1}附近形成的吸收峰是安息香肟中-C=N的伸缩振动吸收峰; 1160 cm^{-1}附

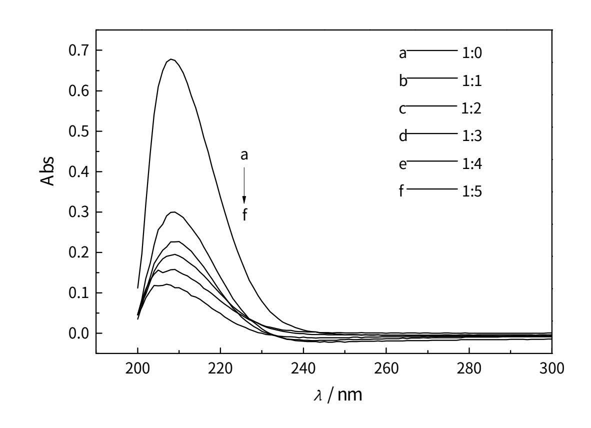


图1 Cd(Ⅱ)离子与安息香肟不同摩尔比的紫外光谱图

Fig.1 UV adsorption spectras of Cd^{2+} and α-benzoin oxime system in methanol solution

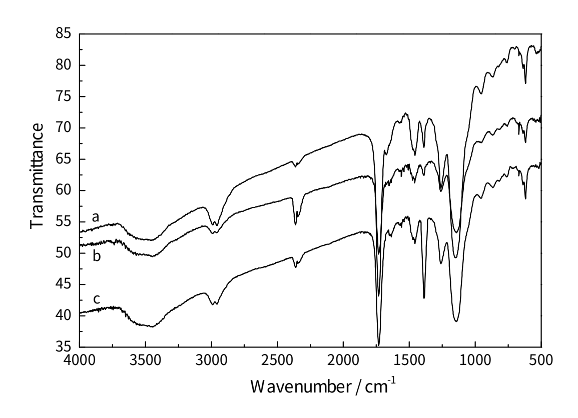


图2 不同聚合物的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectras of polymers (a) NIPs; (b) IIPs after adsorption; (c) IIPs before elution

近是安息香肟的N-O伸缩振动吸收峰。曲线a、b在1385 cm^{-1}附近都有吸收, 且吸收强度相似; 曲线c在1385 cm^{-1}附近也有吸收, 但吸收强度明显变大, 因为未经洗脱的印迹聚合物中镉离子的存在改变了安息香肟的偶极矩, 使偶极矩变大, 吸收峰强度变大。这个变化说明Cd(Ⅱ)离子与安息香肟之间产生了相互作用, 与上述紫外光谱分析结果一致。另外, 由曲线a和b可知, 洗脱后的IIPs和NIPs的红外光谱特征基本一致, 说明IIPs中的模板Cd(Ⅱ)离子被洗脱, 留下了与其官能团相匹配的空穴结构。

2.3 镉(Ⅱ)离子印迹微球的形貌

图3给出了镉(Ⅱ)离子印迹微球的扫描电镜照片。从图3可以看出, 合成的印迹微球分散性较好, 形状较为规则。其球形具有较大比表面积, 有利于模板分子与结合位点充分结合, 可提高聚合物对模板分子的结合识别性能。

2.4 镉(Ⅱ)离子印迹微球的吸附性能

2.4.1 溶液酸度对印迹微球吸附量的影响 溶液的酸度影响IIPs对金属离子的吸附性能, 因此, 在实验中把溶液的pH作为吸附条件进行了优化。如图4所示, 在pH<2时吸附量较小, 随着pH的增大吸附量迅速增加, 在pH=6的时候达到最大值。之后进一步增大pH值吸附量有所下降, 故实验中选取pH=6为最佳酸度进行平衡吸附实验。

2.4.2 印迹微球对镉(Ⅱ)离子的吸附动力学行为 测定分子印迹聚合物的动力学吸附曲线是研究吸附动力学的一个重要手段。动力学吸附曲线反映了吸附量Qt(Qt, 定义为某一时刻的吸附量)随着时间t的变化。为了研究优化所得印迹聚合物微球的吸附平衡情况, 测定了所制备的IIPs和NIPs对Cd(Ⅱ)离子的吸附量随吸附时间的变化。以吸附量对时间作图, 得到吸附动力学曲线, 如图5所示。

图5表明, 在印迹聚合物微球刚加入时吸附速率较高, 大约在90 min后吸附达到平衡。且在此过程中IIPs对模板分子的吸附量明显高于相同时间下NIPs的吸附量, 因为IIPs中存在与模板离子相匹配的孔穴和相互作用的功能基团。这个结果说明, IIPs对模板离子具有较高的吸附性能, 表明该IIPs对模板离子有较好的亲和性。

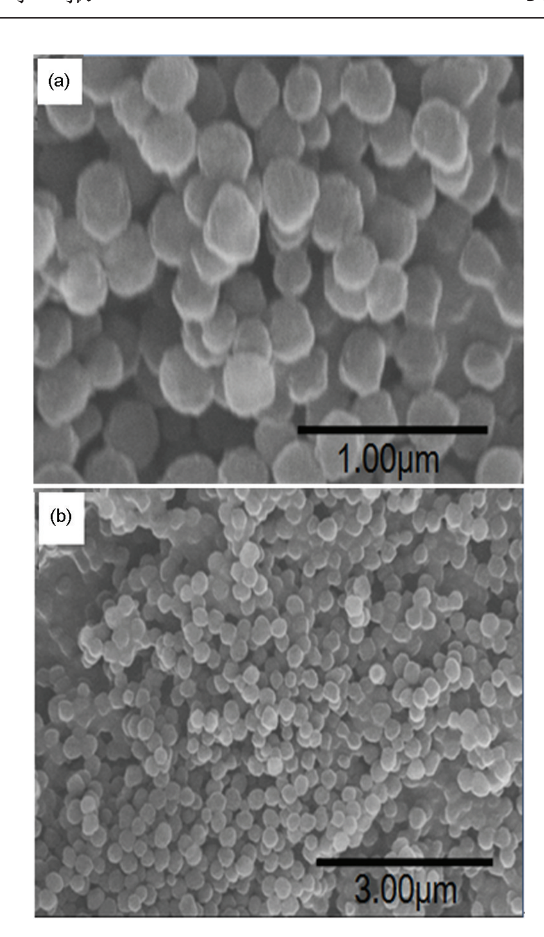


图3 印迹聚合物微球的扫描电镜照片

Fig.3 Scanning Electron microscope images of polymers

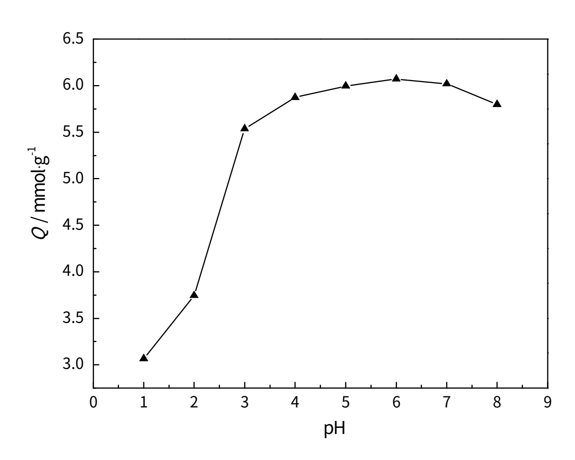


图4 pH值对吸附量的影响

Fig.4 Effect of pH on the adsorption

吸附动力学过程可分为准一级动力学模型和准二级动力学模型, 将得到的印迹微球的动力学吸附数据进行拟合, 比较它们的线性相关性, 发现准二级

动力学模型能较好的符合该印迹微球的吸附特征。如图6所示。

2.4.3 印迹微球对镉(Ⅱ)离子的吸附等温线 研究聚合物的等温吸附性能目的, 在于说明聚合物对底物的吸附能力。为了进一步考察印迹聚合物微球对底物的吸附能力, 在固定的温度下将合成的IIPs和NIPs分别称取一组质量相同的印迹聚合物微球, 采用平衡结合试验的方法测定Cd(Ⅱ)离子初始浓度为10-120 μg/mL时聚合物微球的平衡吸附量Q随Cd(Ⅱ)离子浓度的变化, 即测定它们对不同浓度的Cd(Ⅱ)离子的吸附量。实验数据以吸附量对Cd(Ⅱ)离子浓度作图绘制出吸附等温线, 如图7所示。

从图7可以看出, 在所研究的浓度范围内IIPs对模板离子的结合等温线符合Langmuir单分子层吸附模型[16]。即IIPs对底物的吸附量随着溶液初始浓度的增大而增加, 在高浓度时吸附趋于饱和, 并且IIPs对模板Cd(Ⅱ)离子的吸附量始终明显大于NIPs的吸附量, IIPs与NIPs相比表现出对模板分子更优异的吸附能力。其原因是, 在印迹过程中功能单体中的-C=N键和-C-O键与Cd(II)离子形成了配合物, 在交联剂的作用下将它们固定了下来, 形成了稳定的配位作用。同时, 复合作用形成的聚合物母体中留下了具有固定形态和大小的“印迹空穴”, 而空穴周围的结构和作用也有利于Cd(II)离子的识别, 即形成了配位特异性识别。而NIPs没有这种特异性的作用, 由于其内部不含有“印迹空穴”, 尽管同样拥有大量可与底物产生结合作用的官能团, 但官能团的排列是无规则的, 因而对模板不具有特异识别性能。这表明, IIPs的识别位点空穴构型与模板离子更加匹配, 与模板离子的结合作用更强, 吸附效果自然更好。

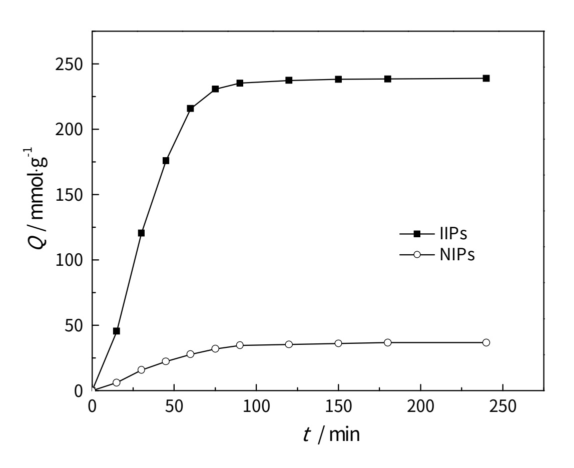


图5 聚合物微球的吸附动力学曲线

Fig.5 Adsorption dynamic curves of polymer microspheres

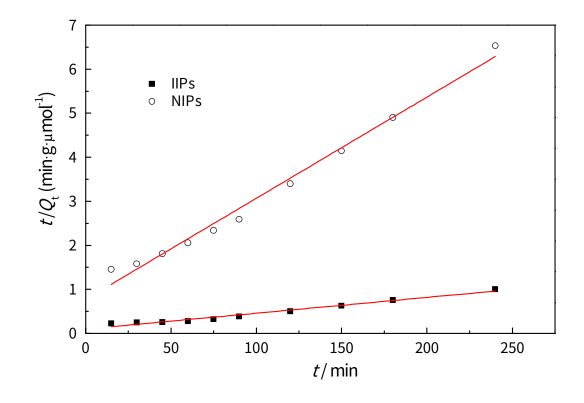


图6 印迹微球的二级动力学拟合

Fig.6 Second-order-kinetics of IIPs and NIPs

2.4.4 印迹微球对底物的选择性吸附 为了考察用该方法制备的印迹聚合物微球对模板离子的选择性结合能力, 选取Cu(II)离子与印迹离子作对照, 采用平衡结合实验考察IIPs和NIPs对这两种底物的选择性, 实验结果列于表1。

从表1可见, IIPs对Cd(II)离子的分配系数K明显大于Cu(II)离子, 即IIPs对Cd(II)离子表现出的结合能力要优于Cu(II)离子。因为洗脱模板后, 在印迹聚合物内部留下了能与模板离子产生稳定结合作用的功能基团和与模板离子立体构型相匹配的印迹空穴, 出现了印迹效应; 其次, IIPs对Cu(II)离子的分离因子α大于1, NIPs对Cu(II)离子的分离因子接近于1。这说明, 空白非印迹聚合物对Cd(II)离子和Cu

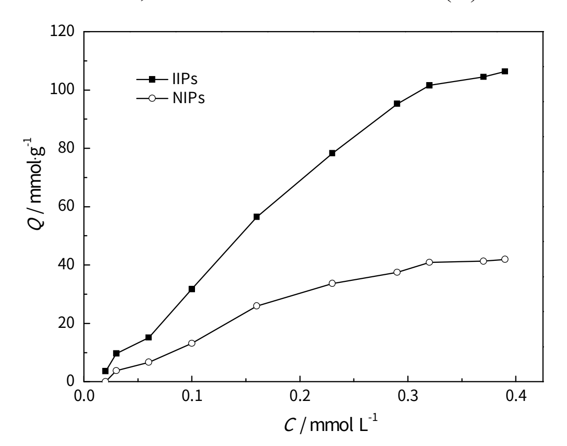


图7 印迹分子在IIPs和NIPs上的吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherm of imprinting molecule on IIPs and NIPs

表1 IIPs和NIPs对不同底物的分配系数*K*及分离因子*α*

Table 1 Values of *K* and *α* of different substrates on IIPs and NIPs

Substrates	IIPs		NIPs	
	K	*α*	*K*	*α*
Cd(II)	410.60	1.00	43.60	1.00
Cu(II)	39.30	10.45	39. 19	1.11

(II)离子的吸附能力几乎相同, 均表现为非特异性吸附, 而 IIPs 对 Cd(II)离子的吸附表现为特异性吸附, 具有对模板离子的选择性识别作用。

3 结 论

以镉(II)离子为模板, 安息香肟为功能单体, 用离子印迹技术通过种球溶胀悬浮聚合法可在水相环境中制备镉(II)离子印迹聚合物微球。镉(II)离子和安息香肟间存在相互作用, 其最佳配比为 1:2; 合成的印迹微球均匀规则, 分散性好; 溶液的 pH 值为 6 时 IIPs 的吸附效果最佳, 且表现出对模版分子较好的吸附性能。

参 考 文 献

1 Lai Y F, Zhang G F, Yao Y J, Principle of molecular imprinting technique and its application of pharmaceutical analysis, Strait Pharmaceutical Journal, **21**(6), 4(2009)

2 Wang Y, Li N, Molecular imprinting technology and its application, Chemical Industry and Engineering Progress, **29**(12), 2315(2010)

3 P. C. Chou, J. Rick, T. C. Chou, Ultrasonic acoustic wave detection of single or capillary electrophoretically resolved underivatized amino acids, Analytica Chimica Acta, **524**(1), 20(2005)

4 S. H. Son, J. J. Jegal, Chiral separation of D, L-serine racemate using a molecularly imprinted polymer composite membrane, Journal of Applied Polymer Science, **104**(3), 1866(2007)

5 Zhu X L, Su Q D, Cai J B, Yang J, Gao Y, Molecularly imprinted polymer membranes for substance-selective solid-phase extraction from aqueous solutions, Journal of Applied Polymer Science, **101**(6), 4468(2006)

6 D. R. Albano, F. Sevilla, Piezoelectric quartz crystal sensor for surfactant based on molecularly imprinted polypyrrole, Sensor Actuat B-Chem, **121**(1), 129(2007)

7 E. Repo, T. A. Kurniawan, J. K. Warchol, M. E. T. Sillanpää, Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents, Journal of Hazardous Materials, **171**(1-3), 1071(2009)

8 M. E. Mahmoud, M. M. Osman, O. F. Hafez, E. Elmelegy, Removal and preconcentration of lead (II), copper (II), chromium (III) and iron (III) from wastewaters by surface developed alumina adsorbents with immobilized 1-nitroso-2-naphthol, Journal of Hazardous Materials, **173**(1-3), 349(2010)

9 O. K. Júnior, L. V. A. Gurgel, R. P. De Freitas, L. F. Gil, Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride(EDTAD), Carbohydrate Polymers, **77**(3), 643(2009)

10 L. V. A. Gurgel, L. F. Gil, Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine, Water Research, **43**(18), 4479(2009)

11 K. Prasad, P. Gopikrishna, R. Kala, T. P. Rao, G. R. K. Naidu, Solid phase extraction vis-à-vis coprecipitation preconcentration of cadmium and lead from soils onto 5, 7-dibromoquinoline-8-ol embedded benzophenone and determination by FAAS, Talanta, **69**(4), 938(2006)

12 Fan H T, Wu J B, Fan X L, Removal of cadmium(II) and lead(II) from aqueous solution using sulf-functionalized silica prepared by hydrothermal-assisted grafting method, Chemical Engineering Journal, **198-199**, 355(2012)

13 ZHANG Zulei, Li Chunxiang, YAN Yongsheng, GAO Jie, PAN Jianming, ZHANG Xiaojie, Analysis of properties of cadmium adsorption onto whisker surface ion-imprinted polymer by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Spectroscopy and Spectral Analysis, **30**(3), 792(2010)
(张祖磊, 李春香, 闫永胜, 高 捷, 潘建明, 张孝杰, 光谱法分析晶须表面离子印迹对镉的吸附行为, 光谱学与光谱分析, **30**(3), 792(2010))

14 Marta Gawin, Jadwiga Konefal, Bartosz Trzewik, Stanislaw Walas, Anna Tobiasz, Halina Mrowiec, Ewa Witek, Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flowinjection-flame atomic absorption spectrometry, Talanta, **80**(3), 1305(2010)

15 LI Lujuan, LIU Huijun, ZHANG Lei, JI Xuezhen, WU Yuwen, Preparation and adsorption characteristics of the cadmium(II) ion imprinted polymer, Journal of University of Souty China(Science and Technology), **25**(1), 81(2011)
(李路娟, 刘慧君, 张 磊, 纪学珍, 伍瑜雯镉(Ⅱ)离子印迹聚合物的制备及其吸附性能研究, 南华大学学报(自然科学版), **25**(1), 81(2011))

16 Zhang Z L, Wang B, Synthesis of highly D-naproxen imprinted polymer and investigation of their specific performance, Journal of Applied Polymer Science, **113**(2), 1050(2009)

